

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 1998 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02332461
ORGANIC SOLID ELECTROLYTE

PUB. NO.: 62-249361 [JP 62249361 A]
PUBLISHED: October 30, 1987 (19871030)
INVENTOR(s): NODA TOMOHIKO
APPLICANT(s): YUASA BATTERY CO LTD [000668] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 61-091651 [JP 8691651]
FILED: April 21, 1986 (19860421)

ABSTRACT

PURPOSE: To increase ionic conductivity by randomly arranging ethylene oxide and propylene oxide both having crosslinked polyfunctional polyether molecular structure in which metal salt in group I or II of the periodic table is dissolved.

CONSTITUTION: Ethylene oxide part and propylene oxide part both having crosslinked polyfunctional polyether molecular structure in which metal salt in group I or II of the periodic table is dissolved are randomly arranged. The ratio of ethylene oxide part and propylene oxide part contained in polyether is 6:4-9:1. The molecular weight of the polyether is 2500-10000. Thereby, an organic solid electrolyte having high ionic conductivity can be obtained.

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-249361

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月30日

H 01 M 6/18

E-7239-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 有機固体電解質

⑯ 特 願 昭61-91651

⑰ 出 願 昭61(1986)4月21日

⑱ 発 明 者 野 田 智 彦 高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

⑲ 出 願 人 湯浅電池株式会社 高槻市城西町6番6号

明 細 書

1. 発明の名称 有機固体電解質

2. 特許請求の範囲

(1) 周期律表のⅠ族またはⅡ族の金属塩を溶解している架橋された多官能性ポリエーテル分子構造のエチレンオキシド部分とプロピレンオキシド部分がランダムに配列されていることを特徴とする有機固体電解質。

(2) ポリエーテルに含まれるエチレンオキシド部分とプロピレンオキシド部分の割合が6:4~9:1であり、ポリエーテルの分子量が2,500~10,000である特許請求の範囲第1項記載の有機固体電解質。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はⅠ族又はⅡ族の金属を負極とする全固体型電池の電解質に関し、特に有機固体電解質に関するものである。

従来技術とその問題点

リチウムのイオン導電性固体電解質として、

LiClO_4 等のLi塩を溶解させたポリエチレンオキシド(PEO)に代表される有機固体電解質が薄膜への加工が容易であること、強度が大でしかも柔軟性のあること等の利点がある。しかしながら従来のPEOとしては、直鎖型(二官能)を用いており、Li塩を溶解させる段階でPEOの結晶化が起こり、イオンの移動度が低下するために、高い導電率が得られないという欠点があった。

これらの欠点に対する改良として、三官能性PEO又は三官能性ポリプロピレンオキシド(PP0)の三次元架橋体が提案されている。

これは、ポリマーの結晶化が抑制されるために従来より高いイオン導電性が得られた。しかしながらこれらのイオン導電性は室温で 10^{-6} S cm^{-1} であり、電池の電解質として要求されている導電率 10^{-4} ~ 10^{-3} S cm^{-1} には遠ざけられた状態であった。

発明の目的

本発明は、イオン導電性の高い有機固体電解

質を提供することを目的とする。

発明の構成

本発明は上記目的を達成するべく、1族または1族の金属塩を溶解している架橋された多官能性ポリエーテル分子構造のエチレンオキシド部分とプロピレンオキシド部分がランダムに配列されていることを特徴とする有機固体電解質である。

ポリエーテルに含まれるエチレンオキシド部分とプロピレンオキシド部分の割合が6:4~9:1であり、ポリエーテルの分子量が2,500~10,000である有機固体電解質である。(ここで多官能とは三官能以上を言う。)

電解質の導電性を決定づける要素としては、キャリアー密度(イオンの濃度)と、イオンの移動度が挙げられる。高分子を用いる有機固体電解質に於ては、イオン濃度が高くなると共に、ポリマーの結晶化が生じ、そのためにイオンの移動度が低下し高い導電性が得られないという問題がある。従って高い導電性を得ようとする

塩酸リチウム濃度と導電率の関係はある濃度で極大値をとるが、その極大値をとる濃度における導電率をそのサンプルの導電率とした。

第1図はEO/PO ランダム共重合体ポリエーテルの分子量 $M_w = 3000$ におけるEO/PO比と導電率の関係を示した図である。これよりEO/PO = 6/4~9/1の範囲で高い導電率が得られることがわかる。

第2図はランダム共重合体EO/PO = 8/2のポリエーテルについて、その分子量と導電率の関係を示した図である。これよりポリエーテルの分子量 $M_w = 2,500 \sim 10,000$ で高い導電率を示した。

尚、この傾向はEO/PO比を変えても同様の結果を得た。

本発明の有機固体電解質は室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、80℃では $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示し、実用に十分に供しうるものである。

発明の効果

上述した如く、本発明はイオン導電性の高い

結晶化の生じ難さを左右する要素として、ポリエーテル中のEOとPOの配製の仕方、EOとPOの比率、ポリエーテルの分子量がけられる。

実施例

以下に本発明の実施例を示す。

三官能性ポリエーテル10部に、当量のヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)と触媒および10部のジメチルホルムアミドを加え、十分混合した後、ガラスシャーレ上に流延した。80℃の不活性ガス雰囲気中で放置し反応させて、架橋体フィルムを得た。フィルムは未反応物を除去した後、80℃で真空乾燥した。次に塩酸リチウム-アセトン溶液中にフィルムを浸漬させることにより、塩酸リチウムを溶解させ、80℃で真空乾燥した。

フィルムの導電率はペレット状に打抜いた後、白金板ではさみ交流インピーダンス法により測定した。

尚、導電率の測定において、溶解している遊

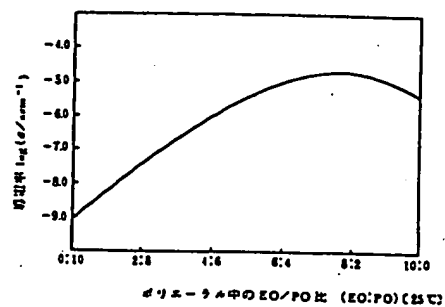
有機固体電解質を提供することが出来るので、その工業的価値は極めて大である。

4. 図面の簡単な説明

第1図はポリエーテル中のEO/PO比と導電率の関係を示した図、第2図はポリエーテルの分子量と導電率の関係を示した図である。

出願人 香電電池株式会社

第1図



第2図

